



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

Uso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no monitoramento da qualidade da gasolina

Marcelo Marques da Fonseca¹, Maria Irene Yoshida², Isabel Cristina Pereira Fortes³

¹ Universidade Federal de Minas Gerais, mmffon@terra.com.br

² Universidade Federal de Minas Gerais, mirene@dedalus.lcc.ufmg.br

³ Universidade Federal de Minas Gerais, fortesic@dedalus.lcc.ufmg.br

Resumo- A análise térmica consiste num grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seu produtos de reação são medidos em função da temperatura (e/ou tempo), enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada sob uma atmosfera gasosa definida.

A Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC é uma técnica de análise térmica na qual mede-se a diferença de energia fornecida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência., em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura

Amostras de gasolina tipo A e C de desta última adicionada de solvente foram submetidas à análise por DSC. Elas apresentaram comportamento térmico bastante distinto. As curvas obtidas possibilitaram avaliar a qualidade do combustível com relação à adição de solventes ao combustível automotivo.

Palavras-chave: DSC, gasolina, solventes

Abstract –A thermal analysis consists of a group of techniques in which physical properties of a substance and /or its reaction products is measured in function of the temperature (and/or time), while the substance is submitted to a controlled temperature program under a gaseous atmosphere. Differential Scanning Calorimetry is one of the technique of thermal analysis, in which the difference of supplied or liberated energy from a substance is measured in relation to a reference material, in function of the temperature, while both are submitted to a controlled temperature programming . In this work we studied the thermal behavior of gasoline samples type A, type C and the latter one added with rubber solvent, using DSC technique . The samples presented very distinct thermal behaviors.. The resulted curves allowed to evaluate the quality of the liquid fuel in relation to solvents addition . DSC technique showed to be quite efficient in the study of gasoline volatilization and, together with specified and standardized methodologies , it allows us to verify changes in fuel behavior from solvents addition.

Keywords: DSC; gasoline; solvents

1. Introdução

A gasolina é um combustível derivado do petróleo constituído basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos. A gasolina básica possui composição complexa e sua formulação pode requerer utilização de diversas correntes oriundas do processamento do petróleo como nafta leve, nafta craqueada, etc., para atender requisitos de qualidade do produto.

O desenvolvimento da indústria automobilística refletiu na produção da gasolina automotiva, provocando seu aumento significativo nos últimos anos. O combustível deve possuir características que promovam maior desempenho, assegurando as exigências dos motores e não provoque poluição ambiental. A qualidade da gasolina deve atender determinados requisitos de funcionamento do motor e de conservação que, para isso deve:

- produzir uma queima limpa e sem detonação;
- evaporar facilmente de modo a fornecer quantidade de combustível necessária à partida;
- não deixar resíduo, nem produzir goma;
- não apresentar características corrosivas.

As amostras de gasolina são monitoradas utilizando ensaios previstos nas normas dos Métodos Brasileiros da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e normas da American Society Testing and Materials – ASTM e os limites de qualidade do combustível são definidos pela Agência Nacional do Petróleo – ANP. Os ensaios realizados visam quantificar, controlar e avaliar a qualidade da gasolina de acordo com as características necessárias, principalmente aquelas relacionadas à volatilização.

A análise térmica consiste num grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e/ou seu produtos de reação são medidos em função da temperatura (e/ou tempo), enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada sob uma atmosfera gasosa definida.

A Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC é uma técnica de análise térmica na qual mede-se a diferença de energia fornecida ou liberada por uma substância em relação a um material de referência., em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

A forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos em função da temperatura, obtidos nas curvas de DSC podem ser utilizados para identificar uma substância, bem como verificar seu comportamento térmico em relação a amostras de mesma natureza. A técnica de DSC pode ser utilizada para determinação quantitativa da substância presente, pois o calor de reação é proporcional à quantidade de amostra.

Neste trabalho apresentamos o comportamento térmico de amostras de gasolina tipo A, tipo C e tipo C adicionada de solvente de borracha, utilizando a técnica de DSC. Esta técnica poderá ser utilizada como poderosa ferramenta no monitoramento da qualidade e no desempenho da gasolina automotiva tipo C.

2. Parte Experimental

2.1. Preparo das amostras

As amostras foram preparadas nos laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG utilizando amostra de gasolina tipo A fornecida pela PETROBRAS – Refinaria Gabriel Passos – REGAP.

A gasolina tipo C foi preparada adicionando-se 240 mL de álcool etílico anidro p.a., marca MERCK, em 760 mL de gasolina tipo A.

A partir da amostra de gasolina tipo C, foram preparadas misturas de gasolina e solvente de borracha (comercialmente conhecido como BTX). Aliquotas desse solvente foram adicionadas através de uma bureta de modo a obter concentrações equivalentes a 2%, 4%, 6% e 10%.

As amostras de gasolina C, Solvente de borracha, Gasolina C 2%, 4%, 6% e 10% foram identificadas por GC, SB, GC2, GC4, GC6 e GC10, respectivamente.

2.2. Equipamentos e condições operacionais

Os experimentos foram realizados em um módulo DSC-50 da SHIMADZU do Departamento de Química da UFMG. O porta amostras utilizado foi o cadinho de alumina de 70 μ L com uma tampa perfurada. A razão de aquecimento empregada foi de 50°C.min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de Hélio numa vazão de 50 mL. min⁻¹.

As amostras de gasolina tipo C e adicionadas de solvente de borracha foram submetidas à análise de DSC usando-se uma massa de amostra ~ 30 mg.

3. Resultados e Discussões

As curvas DSC do solvente de borracha, gasolina comum C, gasolinas adulteradas com solvente de borracha foram agrupadas e apresentadas na Figura 1.

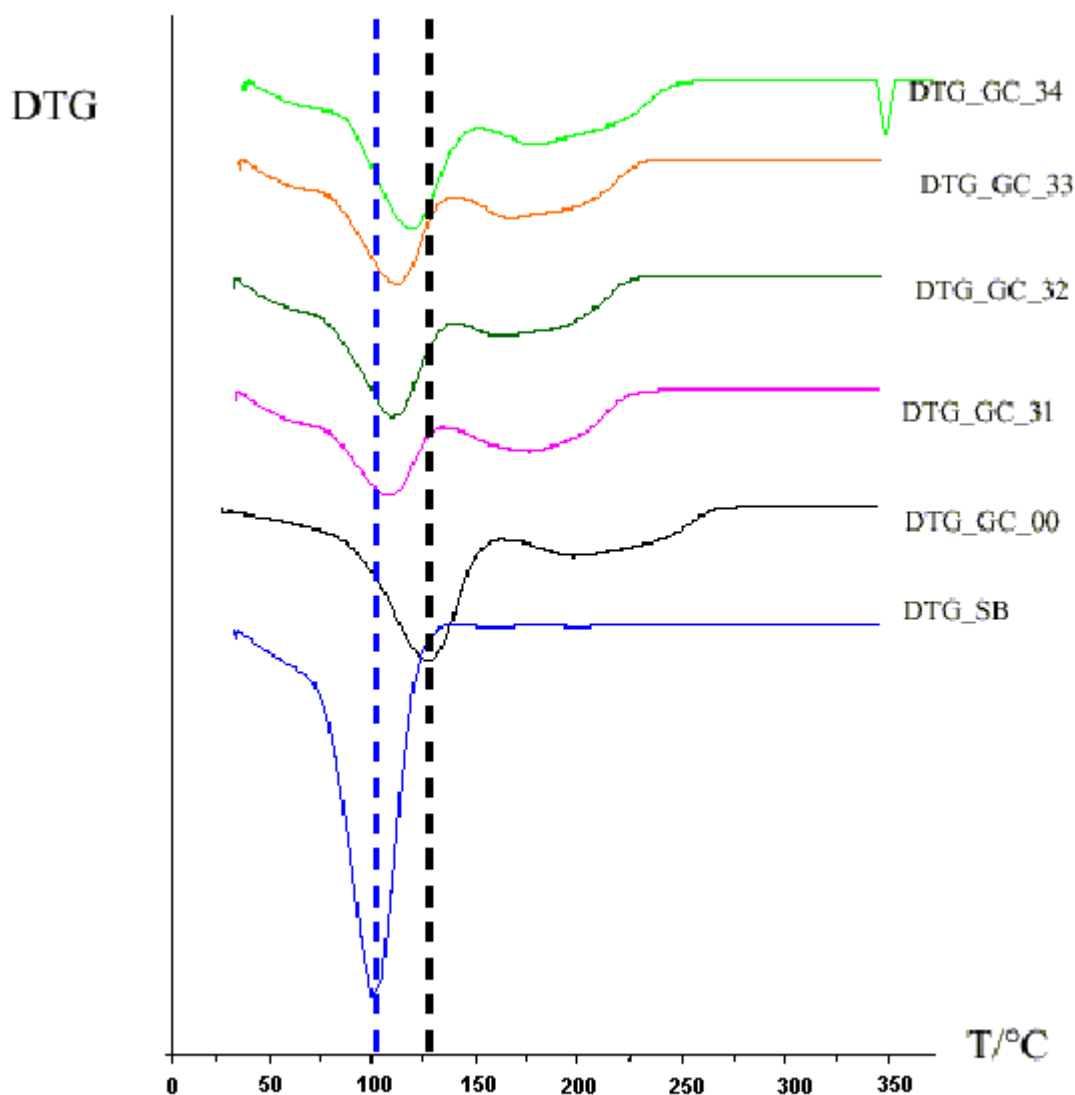


Figura 1. Curvas DSC para o solvente de borracha, gasolina C, e gasolina C adicionadas de solvente de borracha em atmosfera dinâmica de He.

Observa-se na curva DSC do solvente de borracha (SB) apenas um evento endotérmico na faixa de 34 a 143°C correspondente à volatilização da amostra. A temperatura correspondente do pico endotérmico é 68,1°C e o calor de vaporização envolvido na transição é igual a 157,27J/g, ou seja, foram absorvidos 157,27 J para volatilizar 1 grama da amostra.

A curva DSC da amostra de gasolina C apresenta 2 (dois) estágios endotérmicos. O primeiro evento corresponde à volatilização das frações mais leves da gasolina. Nesta etapa ocorre a volatilização do álcool adicionado.

Nas curvas das amostras GC2, GC4, GC6 começa a aparecer um evento sobreposto ao primeiro estágio em relação à amostra GC. Esta nova transição corresponde à volatilização do solvente de borracha e se encontra deslocado para temperaturas menores aproximando da temperatura de volatilização do solvente puro.

A amostra GC10 se apresenta como um único estágio, ou seja, a volatilização da amostra ocorre em apenas uma etapa evidenciando que o solvente de borracha provoca variações significativas na volatilidade da gasolina não permitindo a visualização de eventos independentes através da curva.

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam dados referentes à análise DSC das amostras de gasolina adicionadas de solvente de borracha. Observa-se que o calor envolvido nas transições aumenta com a adição do solvente e há deslocamento dos eventos para temperaturas menores.

Tabela 1. Calor absorvido na volatilização das amostras de gasolina C adicionadas de solvente de borracha

Amostra	GC	GC2	GC4	GC6	GC10	SB
Calor J/g	-178,1	-187,1	-190,2	-209,24	-221,3	-157,27

Tabela 2. Temperatura dos eventos referentes ao DSC da gasolina C adicionadas de solvente de borracha

Amostra	GC	GC2	GC4	GC6	GC10	SB
T1 (°C)	-	-	-	-	-	68,1
T2 (°C)	81,3	92,2	90,2	89,9	88,6	-
T3 (°C)	-	156,9	-	-	-	-

Tabela 3. Intervalo de temperatura dos eventos no DSC da gasolina C adicionadas de solvente de borracha

Evento/Amostra	GC	GC2	GC4	GC6	GC10	SB
1º Estágio Endotérmico	-	46–85	38–86	35–85	30–84	-
ΔT (°C)	-	38	48	50	54	-
2º Estágio Endotérmico	37–131	85–134	86–136	85–138	84–130	34–143
ΔT (°C)	94	49	50	52	46	108
3º Estágio Endotérmico	131–204	134–235	136–225	138–228	130–213	-
ΔT (°C)	73	101	89	90	83	-

4. Conclusões

Através da técnica de DSC pode-se concluir que a adição do solvente de borracha à gasolina provoca alterações na volatilidade da gasolina. Esta ocorrência pode trazer sérios danos ao motor comprometendo o desempenho e conservação do veículo.

A técnica de DSC mostra-se como instrumento eficiente na avaliação qualitativa da qualidade da gasolina. Apresenta como vantagem requerer quantidade reduzida de amostra e permitir visualização rápida dos resultados.

Não foram realizados o levantamento de custos da análise e a comparação com outras técnicas utilizadas no monitoramento da qualidade da gasolina.

As análises são reprodutivas, embora os parâmetros operacionais interfiram significativamente, principalmente a massa que é considerada uma variável crítica.

Uma dificuldade apresentada durante a realização deste trabalho foi controlar a perda inicial das frações leves da gasolina. O forno do DSC apresenta temperatura inicial em torno de 40°C. Esta temperatura é elevada para a gasolina provocando alterações significantes de massa pela volatilização das frações leves.

5- Agradecimentos

Para execução deste trabalho contamos com o suporte financeiro da Agência Nacional de Petróleo(ANP) e do projeto FINEP/CTPETRO.

6. Referências

MACKENZIE, R.C. *Termochim. Acta*, v. 28, p. 1, 1979.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4. Ed., Saunders, New York, 1992.

WENDLANT, W.W.; *Thermal Analysis*; in *Chemical Analysis*; Elwin, P.J. and Winifordner, J.D.; Editors, V. 19,

3. Ed., John Willey, New York , 1986.

Petróleo Brasileiro S/A. *Manual de produtos de petróleo*. Petrobrás, Centro de pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), Rio de Janeiro, 1990.

FONSECA, M. M.; *Estudo da Gasolina e suas Misturas com Solventes através da Técnica de Análise Térmica*. 113f. Dissertação (Obtenção do título de mestre em Química Analítica) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2002.

YOSHIDA, M.I.; *Cinética e Mecanismo de Reações de Decomposição Térmica no Estado Sólido*. 202f. Tese (Obtenção do título de Doutor em Ciências – Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 1983.

Petróleo Brasileiro S/A. Glossário do petróleo. (on line);

<http://www.petrobras.com.br/portugue/acompanh/arara/gloss.htm>, 2000

GARCIA, M.. *Normas para elaboração de trabalhos científicos*. Disponível em: <http://www.mgar.vet.br/normas/asptabe.asp>, 2001.